المنجنيز

أ. عبدالله بن محمد العبدالرحمن

المنجنيز (Mn) عنصر كيميائي فلزي أشتق اسمه من اسم المعدن الذي حضِّر منه، وهو حجر المنجنيز، وقد عرفت بعض معادن المنجنيز منذ العصور القديمة حيث استخدم قدماء المصريين والرومان البيرولوسيت (Pyrolusite) - ثاني أكسيد المنجنيز (MnO_2) - في صناعة الزجاج والخزفيات ليعطيها لوناً بنفسجياً.

أكتشف المنجنيز عام ١٧٧٤م بواسطة السويدي **جاهن (J. Gahn)** الذي حضره باختزال أكسيده بواسطة الفحم، ويوجد المنجنيز بوفرة في أماكن كثيرة من القشرة الارضية متحداً مع عناصر كيميائية أخرى تشكل خاماته، والمنجنيز عنصر ضروري للنبات والحيوان حيث أنها تحتاج لكميات بسيطة منه، ويؤثر نقصه في النبات على إنتاج الكلوروفيل (اليخضور) مما يؤدي لاصفراره، بينما يسبب نقصه في الإنسان والحيوان اختلال في النمو ويصاحب ذلك العديد من تشوهات العظام والجهاز العصبي المركزي. فضلاً عن أن المنجنيز يمثل عنصراً أساسياً في صناعة الصلب حيث يستخدم في صناعة قضبان السكك الحديدية وآلات ومعدات تقطيع الصخور وغيرها.

الخواص الفيزيائية والكيميائية

المنجنيز فلز صلب لدرجة أنه يخدش الزجاج، وهو متقصف رمادي - فضي اللون،ويقع في المجموعة السابعة والدورة الرابعة للعناصر الإنتقالية في الجدول الدوري، وله نظير مستقر هو المنجنيز ٥٥ (^{55}Mn)

يبلغ العدد الذري للمنجنيز ٢٥، ووزنه الذري ٥٤,٩٥، ودرجة انصهاره ١٢٤٤م، ودرجة غليانه ٢٠٩٥م، وكثافته ٧,٤٤جم/سم٣ عند ٢٥م، وتصل حرارته النوعية إلى ٠,٤٧٧ جول/جم/كلفن عند ٢٥م.

يوجد المنجنيز في أربع حالات - تسمى المتأصلات (Allotropes) - تختلف في خواصها وهي حالات α، β، γ، δ، إلا أن منجنيز (α) هو الثابت عند درجة حرارة الغرفة، ويأخذ حالات الأكسدة من +١ إلى +٧، وتعد الحالة +٢ الأكثر ثباتاً في الوسط الحامضي يليها +٤ في الوسط القاعدي، أما الحالتين +٥، و +٦ فيكون فيهما المنجنيز مؤكسدا.

يتفاعل المنجنيز ببطء مع الماء عند درجة الحرارة العادية، أما عند تسخينه فإنه يتفاعل معها بسرعة محرراً غاز الهيدروجين، كما يتفاعل بشدة مع الأحماض المخفّفة مطلقاً الهيدروجين ومكوناً أملاح الأيون (Mn^{2+})، ويتأكسد في الهواء بسهولة وهو في حالة مسحوق. أما إذا كان في حالة كتلة متراصة فإن طبقة الأكسيد الخارجية المشكلة تقي الفلز من استمرار الأكسدة حتى بالتسخين.

يتفاعل المنجنيز مباشرة مع الهالوجينات بشدة مكوناً الهاليدات (MnX_2)،وهي بلورات وردية اللون - في الحالة اللامائية- قابلة للذوبان بشكل جيد في الماء ماعدا (MnF_2)، ويتفاعل المجنيز مع اللافلزات مثل الأكسجين،والكبريت،والفسفور،والسيليكون، والبور،والزرنيخ عند درجات الحرارة العادية، إلا أنه يتفاعل معها بشدة عند درجات الحرارة العالية، كما يتفاعل مع النيتروجين بوجود الحرارة مكونا النيتريد، لذا تستخدم هذه الخاصية لإزالة الكبريت ومنع أكسدة الفلزات.

المنجنيز في الطبيعة

يعد المنجنيز من أكثر عناصر القشرة الأرضية انتشاراً حيث تبلغ نسبة وجوده ٠,١٪ من وزن القشرة الأرضية، وترتيبه الثاني عشر فيها. ويوجد المنجنيز في الطبيعة على شكل خامات معدنية يوضحها الجدول (١).

توجد معظم خامات المنجنيز مع خام الحديد، ونظراً لوجود كميات كبيرة منه في الطبيعة فإنه يعد خاماً ذا قيمة أقتصادية كبيرة. ويسمى الخام المحتوي على ٥-١٠٪ من المنجنيز بالخام الفيري منجنيز (Mangani Ferrous Ore)، بينما يسمى الخام المحتوي على ١٠-٣٥٪ بالفيرو منجنيز (Ferroginous Manganese Ore)، أما الذي يحتوي على أكثر من ٣٥٪ من المنجنيز فيعرف بخام المنجنيز (Manganese Ore).

يحتوي خام المنجنيز على شوائب مختلفة منها الفلزية (مثل الحديد، والزنك، والنحاس)، والصخرية (مثل السيليكا، والألومينا، والجير، والمغنيسيا)، والمواد

الخام	الصيغة	الكثافة النوعية	المنجنيز (٪)
بيروليوسيت	MnO_2	٤,٨	٦٣,٢
بسيلوميلان	$MnO_2 . Na_2O. K_2O . BaO.XH_2O$	٤,٧ - ٣,٧	٦٠ - ٤٥
منجنيت	$Mn_2O_3. H_2O$	٤,٤ - ٤,٢	٦٢,٤
براونيت	$3Mn_2O_3. MnSiO_3$	٤,٨	٦٢
هاوسمانيت	Mn_3O_4	٤,٨	٧٢
رودوكروسيت	$(Mn,Fe,Ca,Mg)CO_3$	-	٤٧
رودونيت	$MnSiO_3$	-	٤٢
بيمنتيت	$MnSiO_3. XH_2O$	-	٣١

● جدول (١) الخامات المعدنية للمنجنيز.

المتطايرة (مثل الماء وثاني أكسيد الكربون) واللافلزية(مثل الكبريت والفسفور والزرنيخ).

يوجد المنجنيز بكمية كبيرة في جمهورية جنوب أفريقيا ، والإتحاد السوفيتي سابقاً ، والجابون ، وأستراليا ، والبرازيل ، ويعد حقل كالاهاري (جنوب أفريقيا) أكبر حقل لخامات المنجنيز حيث يحتوي على ٧٨٪ من الإحتياطي العالمي على الارض . وتوجد كميات ضخمة من المنجنيز في قاع المحيطات والبحار تسمى بالدرنات (العقيدات) على شكل كتل مستديرة تصل نسبة المنجنيز فيها إلى حوالي ٥٠٪ .

توجد خامات المنجنيز في المملكة العربية السعودية في مواقع متعددة في المنطقة الغربية مثل الخنيقية والشعيب وأم الجم، وعلى ساحل البحر الأحمر حيث يوجد معظمه على هيئة أكسيد المنجنيز ولكن بكميات ونوعيات غير قابلة للاستثمار .

إنتاج المنجنيز

ينتج المنجنيز تجارياً من خاماته في صورة أكاسيد حيث تتم معالجة الخام للحصول على أكسيد المنجنيز الذي يعالج بطرق مختلفة لاستخلاص الفلز منه. ومن أهم طرق الحصول على المنجنيز مايلي :-

● التحليل الكهروكيميائي

تعد طريقة التحليل الكهروكيميائي لأملاح المنجنيز المائية من أفضل الطرق - اقتصادياً - للحصول على المنجنيز النقي حيث تصل نقاوة الفلز المحضر بهذه الطريقة إلى ٩٩,٤٪ ، ويستخدم لذلك خامات تحتوي على نسبة عالية من أكسيد المنجنيز .

تتم طريقة التحليل الكهروكيميائي من خلال الخطوات التالية :-

١- تحميص (Roasting) خام المنجنيز عند درجة حرارة تتراوح بين ٥٨٠-١٠٠٠م° بوجود مواد مختزلة مثل الفحم ، والغاز الطبيعي وذلك لتحويل أكاسيد المنجنيز ذات عدد الأكسدة المرتفع إلى أكسيد المنجنيز ، واختزال الحديد إلى الحديد الثنائي ، وفي بعض الحالات إلى فلز الحديد .

٢- إذابة الخام المختزل في حامض الكبريت للحصول على محلول كبريتات المنجنيز($MnSO4$)،وفق المعادلة التالية

$$MnO+H_2SO_4 \longrightarrow MnSO_4 . H_2O$$

٣- معادلة المحلول الحامضي - الناتج من الخطوة السابقة-بإضافة الأمونيا وذلك للتخلص من الحديد و الألمنيوم حيث يتم ترسيبهما في صورة أكاسيد (أكسيد الحديد، وأكسيد الألمنيوم) يمكن إزالتهما بالترشيح.

٤- إمرار غاز كبريتيد الهيدروجين في المحلول لترسيب الشوائب الفلزية (مثل الزرنيخ والنحاس والخارصين والرصاص والكوبلت والموليبدنوم) على شكل كبريتيدات يتم فصلها .

٥- معالجة المحلول بكبريتيد الحديد الثنائي والهواء لإزالة الكبريت الغروي ، وكبريتيدات الفلزات الغروية والمواد العضوية ،

٦- التحليل الكهروكيميائي لمحلول كبريتات المنجنيز النقية باستعمال خلايا ذات فتحات (Diaphragmes) ، تصنع فيها المصاعد (Anodes)من الرصاص مع ١٪ فضة ، والمهابط(Cathodes) من الفولاذ الذي يحتوي على ١٨٪ من الكروم ، و ١٢٪ من النيكل ، و ٢٪ من الموليبدنوم .

تعمل الخلايا عند ٤٠°م حيث يتجمع المنجنيز النقي- مع بعض الشوائب مثل الهيدروجين (٠,٠١٥٪) ، و الكبريت بنسبة (٠,٠٣٪) وغيرهما - على المهابط على شكل طبقات تتم إزالتها عندما يتراوح سمك الطبقة بين واحد إلى أربعة مليمترات.

● الاختزال الحراري بالسيليكون

يتم الاختزال الحراري بالسيليكون (Silicothermic Process) لمصهور خام المنجنيز - المحتوي على تركيز منخفض من الحديد - أو خبث المنجنيز المركز وذلك بتفاعل الخام مع سبيكة المنجنيز السيليكوني في وجود أكسيد الكالسيوم حيث يختزل السيليكون - الموجود في السبيكة - أكسيد المنجنيز في المصهور إلى فلز المنجنيز بنسبة نقاوة تتراوح بين ٩٣٪ إلى ٩٧٪ وفقاً للمعادلة التالية :-

$$2\ Mn\ O + Si \longrightarrow Si\ O_2 + 2Mn$$

● تقطير المنجنيز الحديدي

يمكن الحصول على المنجنيز بتقطير المنجنيز الحديدي (Distillation of Ferromanganese) تحت الفراغ عند درجة حرارة تتراوح بين ١٢٠٠ إلى ١٣٥٠م° ، ولاتستخدم هذه العملية لانتاج المنجنيز في الصناعة حيث أن نوعية المنجنيز الناتجة رديئة مقارنة بالطرق الإكتروليتية الأخرى .

● الاختزال الحراري بالألمنيوم

يمكن إنتاج المنجنيز بوساطة الاختزال الحراري لأكاسيده بالألمنيوم حيث أن العنصر الأكثر فعالية يحرر العنصر الأقل فعالية من أكاسيده وذلك كالتالي :-

$$3MnO_2 + 4\ Al \longrightarrow 3Mn + 2Al_2\ O_3$$

$$Mn_2O_3 + 2Al \longrightarrow 2Mn + Al_2O_3$$

$$3Mn_3O_4 + 8Al \longrightarrow 9Mn + 4Al_2O_3$$

$$3MnO + 2Al \longrightarrow 3Mn + Al_2O_3$$

مركبات المنجنيز

تأخذ مركبات المنجنيز حالات الأكسدة من+1 إلى+٧ وأهمها هي الحالات +٢،+٤،+٧ .

ويعد المنجنيز الثنائي الأكثر ثباتاً خاصة في الأوساط الحامضيه والمتعادلة يليه المنجنيز الرباعي (MnO_2) في الأحماض والقواعد المتوسطة ، بينما يُظهر المنجنيز السباعي ثباتيه عالية عند الرقم الهيدروجيني ٧.

يشكل المنجنيز عدة مركبات أهمها مايلي :-

● أكاسيد المنجنيز

تنقسم أكاسيد المنجنيز إلى ستة أنواع أهمها ما يلي:

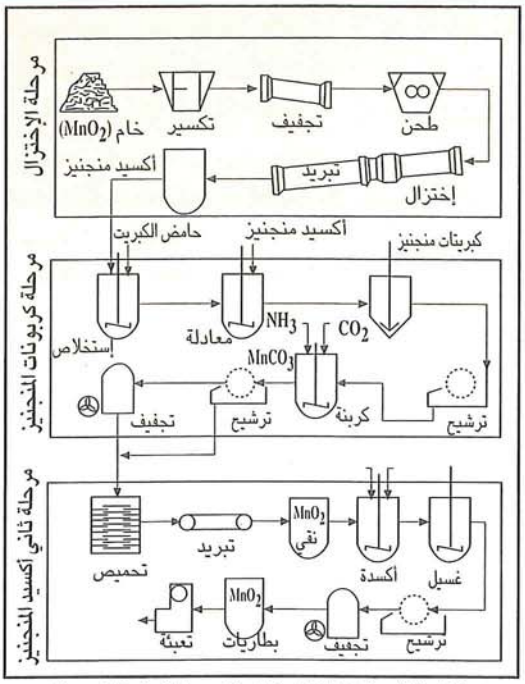
* **ثاني أكسيد المنجنيز (MnO_2)** :ويعد من أكثر مركبات المنجنيز انتشاراً وأكثرها أهمية ويسمى الخام الحاوي عليه البيرولوسيت (Pyrolusite) ، ويبلغ وزنه الجزيئي ٦٨,٩٣ ، ولونه أسود - بني ، ولا يذوب في الماء ، وعند تسخينها إلى أكثر من ٥٠٠°م فإنه يحرر الأكسجين ، بينما يتحول عند ٦٠٠°م تقريباً إلى مادة مؤكسدة يتم اختزاله من +٤ إلى +٣ أو +٢ . وعلى سبيل المثال فإن ثاني أكسيد المنجنيز في الوسط الحامضي يؤكسد أيونات الكلوريد

إلى الكلور ، والحديد الثنائي إلى الثلاثي ، وأول أكسيد الكربون إلى ثاني أكسيد الكربون ، بينما يتأكسد (MnO_2) إلى مركبات المنجنيز خماسيه وسداسيه التكافوء في وجود وسط قلوي قوي .

ينتج ثاني أكسيد المنجنيز بعدة أصناف من النقاوة – تبعاً لاستخدام المنتج النهائي له– أهمها نوعان هما:–

*** ثاني أكسيد المنجنيز الكيميائي- (Chemical Manganese Dioxide - CMD) :**

ويتركب كيميائياً من ٩٠٪ وزناً (MnO_2) ، و ٢٪ وزناً ماء ، وكميات قليلة من أكاسيد المنجنيز ، وشوائب لاتتجاوز ٠,٠٠١٪ وزناً مثل الكوبالت والنيكل والموليبدنوم .



● شكل (١) مخطط إنتاج ثاني أكسيد المنجنيز الكيميائي.

يتم إنتاج ثاني أكسيد المنجنيز الكيميائي من خاماته بطريقة كيميائية ، شكل (١) ، على عدةخطوات هي :–

١– جرش الخام للحصول على حصوات بأحجام مناسبة ، تجفف ثم تطحن إلى مسحوق يتم اختزاله إلى أكسيد المنجنيز (MnO) وذلك باستخدام وقود من الزيت الثقيل عند درجة حرارة ٩٠٠م .

٢– تبريد ومعالجة أكسيد المنجنيز بحامض الكبريت حيث يتكون محلول كبريتات المنجنيز ($MnSO_4$) .

٣– معادلة ($MnSO_4$) بإضافة أكسيد المنجنيز بحذر وذلك لترسيب شوائب المعادن الثقيلة .

٤– معالجة المحلول باستخدام كربونات الأمونيوم (الأمونيا وثاني أكسيد الكربون) وذلك لترسيب كربونات المنجنيز ($MnCO_3$)،وكبريتات الأمونيوم.

٥– فصل و تجفيف وتحميص كربونات المنجنيز بوجود الهواء عند درجة حرارة ٣٢٠م، ثم معالجتها بهيبوكلورات الصوديوم ($NaClO_3$) في وجود حامض الكبريت وذلك لإتمام عملية الأكسدة إلى (MnO_2) .

٦– غسل وتنقية وتجفيف (MnO_2)، وذلك لإستخدامه في عدة صناعات أهمها صناعة البطاريات الجافة .

*** ثاني أكسيد المنجنيز الإليكترولتي (Electrolytic Manganese Dioxide -EMD):** ويستخدم في صناعة الخلايا الجافه حيث تتميز البطاريات المصنعة منه بأداء عال ، كما يستخدم في صناعة المواد الألكتروليتية .

يحضر ثاني أكسيد المنجنيزالإلكتروليتي كهروكيميائياً على أربع خطوات هي :–

١– إختزال خام ثاني أكسيد المنجنيز بعد تجفيفه وطحنه إلى أكسيد المنجنيز.

٢– معاملة أكسيد المنجنيزبحامض الكبريت حيث يتكون محلول كبريتات المنجنيز الحامضي الذي تتم تنقيته بالأكسدة بواسطة ($Mn\ O_2$).

٣–معادلة المحلول الناتج – يتراوح الرقم الهيدرجيني بين ٤إلى٦ – وذلك لترسيب أيونات المعادن الثقيلة مثل الحديد ، والرصاص ، والنيكل ، والكوبالت .ويمكن إضافة كبريتيد الهيدروجين للمحلول لزيادة فعالية تنقيته .

٤– التحليل الكهربائي لكبريتات المنجنيز عند درجة حرارة تتراوح بين ٩٠ إلى ٩٨م حيث يترسب ثاني أكسيد المنجنيز على المصعد وذلك على النحو التالي :–

$$Mn^{2+} + 2H_2O \longrightarrow MnO_2 + 4H^+ + 2e^-$$
$$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$$
$$Mn^{2+} + 2H_2O \longrightarrow MnO_2 + 2H^+ + H_2$$

٣– إزالة (MnO_2) ميكانيكيا ثم تكسيره وغسله بالماء الحار وتجفيفه وطحنه إلى الحجم المطلوب ، ثم إضافة الماء وضبط الرقم الهيدروجيني بين ٦,٥–٧ بواسطة مادة قلوية. يُغسل المنتج عدة مرات ويجفف عند درجة حراره ٨٥م ليكون جاهزاً للاستعمال .

يحتوي (MnO_2) المحضر بهذه الطريقه على ثاني أكسيد المنجنيز (٩١٪) ، وماء (٣–٥٪) ، وكبريتات (١,٣٪) ، وحديد (٠,٠٢٪) ، وتراكيز أقل من ٠,٠٠١٪ من الرصاص والنحاس والكوبالت ، وكميات قليلة من أكاسيد المنجنيز .الأخرى.

*** أحادي أكسيد المنجنيز (MnO) :**

ويوجد في الطبيعة على شكل منجانوسيت معدني، ولونه أخضر مائل إلى الرمادي أو الأخضر الغامق، و غيرقابل للذوبان في الماء ، ومتوسط الثباتية في الهواء ،ووزنه الجزيئي ٧٠,٩٤ ، وكثافته ٥,٣٧ جم/سم٣ ، ودرجة إنصهاره ١٩٤٥م ، ويتفاعل مع أكسجين الهواء الجوي عند درجة حرارة الغرفة مكونا (Mn_3O_4).

يتم تحضير (MnO) بطريقتين هما:

(أ) إختزال ثاني أكسيد المنجنيز بالكربون عند درجة حرارة تتراوح بين٤٠٠إلى٨٠٠م وفقا للمعادلة التالية :

$$MnO_2 + C \longrightarrow MnO + CO$$

تجري عملية الإختزال في أفران دوّارة ، ويبرد أكسيد المنجنيز الناتج في غاز خامل وذلك لتجنب إعادة أكسدته مرة ثانية .

(ب) إختزال أملاح المنجنيز(مثل كربونات أو نترات المنجنيز $[Mn(NO_3)_2.6H_2O]$ بواسطة الهيدروجين عند درجات حرارة أقل من ١٢٠٠م .وذلك كما يلي :

$$Mn(NO_3)_2 + H_2 \longrightarrow MnO + 2NO_2 + H_2O$$

يستخدم أكسيد المنجنيز كمادة أولية للحصول على أملاح المنجنيز ، كما أنه يدخل في صناعة الأسمدة ، والأغذية الحيوانية . بينما يستخدم النقي منه في صناعة الخزف ، وقضبان اللحام ، والمواد الكيميائية ذات النقاوة العالية .

*** ثلاثي أكسيد المنجنيز (Mn_2O_3) :**

ويستخدم في تحضير المواد الإلكتروليتية ، وأشباه الموصلات .ويبلغ وزنه الجزيئي

١٥٧,٩، وكثافته ٤,٨٩جم/سم٣ ويتفكك عند درجة حرارة أعلى من ٩٠٠مْ.

ينتج ثلاثي أكسيد المنجنيز صناعياً بتكليس ثاني أكسيد المنجنيز عند درجة حرارة ٥٠٠-٦٠٠مْ وفقا للتفاعل التالي:

$$2MnO_2 \xrightarrow{500\text{-}600\ C^{\circ}} Mn_2O_3 + 1/2O_2$$

* **ثنائي وثلاثي أكسيد المنجنيز (Mn_3O_4)**: وهو عبارة عن جزيئين من أكسيد المنجنيز، وجزيء ثاني أكسيد المنجنيز، ($2MnO.MnO_2$) ويوجد في الطبيعة على شكل خام الهسمانيت (Hausmanite)، ووزنه الجزيئي ٢٢٨,٨، ودرجة انصهاره ١٥٦٢مْ، وكثافته ٤,٨جم/سم٣.

ينتج (Mn_3O_4) بتسخين أكاسيد المنجنيز الأخرى في الهواء لدرجة حرارة أعلى من ٩٠٠مْ كما يتضح من المعادلة الآتية:

$$3MnO_2 \xrightarrow{900C^{\circ}} Mn_3O_4 + O_2$$

ويحضر النقي منه بأكسدة المعلق المائي لمسحوق المنجنيز في الهواء عند درجة حرارة ٣٠-١٠٠مْ بوجود أملاح الأمونيوم

يستخدم (Mn_3O_4) كمادة أولية لإنتاج المنجنيز بواسطة طريقة الألمنيو الحرارية، بينما يستخدم النقي منه في صناعة المواد المغناطيسية، وأنصاف النواقل، و الخزف.

● مركبات حالات الأكسدة العليا للمنجنيز

هناك عدة مركبات لحالات الأكسدة العليا للمنجنيز من أهمها:-

* **برمنجنات البوتاسيوم ($KMnO_4$)**: وهي عبارة عن بلورات ذي لون بنفسجي غامق، تذوب في بعض المذيبات العضوية مثل الأسيتون والميثانو ل، ووزنها الجزيئي ١٥٨، وكثافتها ٢,٧جم/سم٣، وتتفكك عند درجة حرارة أعلى من ٢٠٠مْ محررة الأكسجين وذلك وفق التفاعل التالي:

$$2KMnO_4 \longrightarrow K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$$

تعد برمنجنات البوتاسيوم من أكثر مركبات المنجنيز أهمية في الصناعة، ومختبرات البحوث العلمية.

- منجنات البوتاسيوم (K_2MnO_4): وهي عبارة عن بلورات خضراء اللون وزنها الجزيئي ١٩٧، وكثافتها ٢,٧جم/سم٣، وتتفكك عند درجة حرارة ٦٤٠-٦٨٠مْ،

يتم الحصول علي منجنات البوتاسيوم بطريقتين هما:

(أ) صهر ثاني أكسيد المنجنيز مع هيدروكسيد البوتاسيوم في وجود الهواء وفق التفاعل التالي:

$$2\ MnO_2 + 4KOH + O_2 \longrightarrow 2\ K_2MnO_4 + 2H_2O$$

(ب) أكسدة المنجنيز ثنائي التكافؤ وذلك بصهر مركباته مع نترات البوتاسيوم وهيدركسيد البوتاسيوم.

يستخدم معظم إنتاج منجنات البوتاسيوم في تصنيع برمنجنات البوتاسيوم، كما أنها تستخدم في المعالجة السطحية لفلز المغنيسيوم، وكمادة مؤكسدة في الاصطناع العضوي وإزالة الشوائب من الكحولات الأليفاتية المنخفضة، وتنقية الغازات، وفي إنتاج مياه الشرب، وتنقية محاليل كبريتات الزنك، وذلك لاستخدامها في التحليل الكهربائي.

* **برمنجنات الصوديوم ($NaMnO_4.H_2O$)**: وهي عبارة عن بلورات وزنها الجزيئي ١٩٥,٩، وكثافتها ١,٩٧٢ جم/سم٣، ودرجة انصهارها ٣٦مْ، وقابلة للذوبان في الماء حيث تبلغ ذوبانيتها ٩٠٠جم / لتر عند درجة الحرارة العادية.

تنتج برمنجنات الصوديوم بعدة طرق منها الأكسدة الأنودية للمنجنيز الحديدي في محلول كربونات الصوديوم بواسطة برمنجنات الألمنيوم، أو من برمنجنات البوتاسيوم بطريقة سداسي فلور السيليكات.

تعد برمنجنات الصوديوم من أهم أنواع البرمنجنات لأهميتها في الصناعة، وفي التطبيقات التي تتطلب تركيز عال من أكسيد المنجنيز (MnO)، كما أنها تستخدم في عمليات النقش على الأجزاء البلاستيكية مثل ألواح الدارات المطبوعة، وكذلك في بعض تفاعلات الأكسدة العضوية.

● مركبات أخرى

يشكل المنجيز عدة مركبات أخرى أهمها ما يلي:-

* **فلوريد المنجنيز (MnF_3)**: وزنه الجزيئي ١١١,٩، وكثافته ٣,٥٤جم/سم، ولونه أحمر متبلور وثابت حتى درجة حرارة ٦٠٠مْ، وينحل في الماء، ويستخدم كمادة مفلورة (مانحة للفلور) للمركبات العضوية. ينتج فلوريد المنجنيز بتفاعل هاليدات المنجنيز مع الفلور عند درجة حرارة ٢٠٠مْ.

* **هيبوفوسفيت المنجنيز [$Mn(H_2PO_2)_2 \cdot H_2O$]**: وزنها الجزيئي ٢٠٢,٩، وتذوب في الماء وتتفكك تلقائياً بالتسخين منتجة الفوسفين المشتعل، وتحضر من هيبوفوسفات الكالسيوم وكبريتات المنجنيز.

تستخدم هيبوفوسفات المنجنيز كمادة مثبته لتحسين مقاومة الألياف الصناعية للحرارة والضوء، وكمادة إضافة للأغذية.

* **أملاح المنجنيز الثنائية**: ومن أهمها ما يلي:-

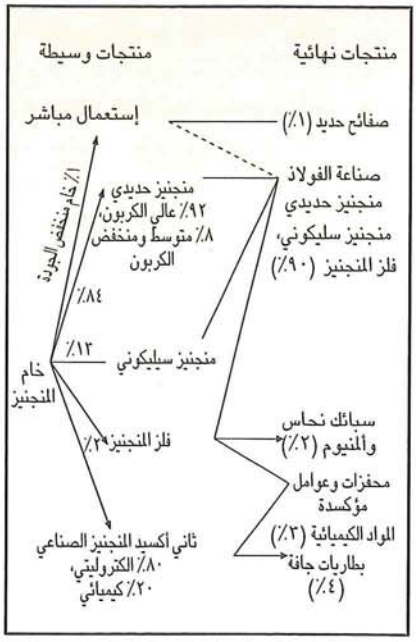
- **كربونات المنجنيز ($MnCO_3$)**: وتوجد في الطبيعة على شكل خام الرودوكروسيت (Rhodochrosite)، ووزنها الجزيئي ١١٤,٩، وكثافتها ٣,١٣جم/سم٣، ولونها زهري فاتح، وتتفكك عند درجة حرارة أعلى من ٢٠٠مْ. وقليلة الذوبان في الماء إلا أنها قوية الذوبان في الأحماض.

تنتج كربونات المنجنيز صناعياً بالترسيب من كبريتات المنجنيز باستخدام كربونات هيدروجين أو كربونات عنصر قلوي، يلي ذلك ترشيحها وغسلها ثم تجفيفها عند درجة حرارة ١١٠-١٢٠مْ.

تستخدم كربونات المنجنيز في تصنيع أملاح المنجنيز الأخرى، وفي إنتاج ثاني أكسيد المنجنيز الكيميائي، كما أنها تستخدم في تحضير مركبات فيرّات منجنيز - الزنك و هي مركبات عالية الجودة تستخدم في صناعة الحاسبات والتلفاز.

- **كلوريد المنجنيز ($MnCl_2$)**: وزنه الجزيئي ١٢٥,٨، وكثافته ٢,٩٨جم/سم٣، ودرجة انصهاره ٩٦٠مْ، ودرجة غليانه ١١٩٠مْ.

يتم تصنيع كلوريد المنجنيز بتفاعل محلول مائي من حامض الكلور مع خام كربونات المنجنيز ($MnCO_3$) أو أحد



● شكل (٢) المنتجات الوسيطة والنهائية للمنجنيز.

أكاسيده (MnO_2) أو (MnO) وفقاً للتفاعل التالي :-

$$MnO_2 + 4HCl \longrightarrow MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$$

تتم تنقية محلول كلوريد المنجنيز الناتج وذلك بمعادلته مع كربونات المنجنيز ($MnCO_3$) حيث تترسب الشوائب ،ثم يرشح المحلول و يبخر .

يستعمل كلوريد المنجنيز في تصنيع البطاريات الجافة ، وفي تحضير سبائك المنجنيز الصلبة المقاومة للتآكل .

ـ كبريتات المنجنيز ($MnSO_4$) : وزنها الجزيئي ١٥١، وكثافتها ٣,٢٥ جم/سم٣ ، وتنصهر عند ٧٠٠ مْ ، وتغلي عند ٨٥٠ مْ .

تنتج كبريتات المنجنيز بتفاعل أكسيد المنجنيز أو كربونات المنجنيز مع حامض الكبريت أو كناتج ثانوي من الأكسدة العضوية بواسطة ثاني أكسيد المنجنيز .

تستخدم ($MnSO_4$) كمادة أولية في صناعة فلز المنجنيز، و ثاني أكسيد المنجنيز ، كما أنها تدخل في صناعة المبيدات ، وفي صناعة بعض الأصباغ العضوية والزجاج وكسماد للتربة .

ـ خلات المنجنيز رباعية التميه {$Mn(CH_3COO)_2 .4H_2O$} : وزنها الجزيئي ٢٤٥ ، وكثافتها ١,٥٦ جم/سم٣ ، وتوجد على شكل بلورات زهرية اللون تذوب في الماء ، والميثانول ، والإيثانول ، ويتم إزالة جزيئات الماء منها عند درجة حرارة تتراوح بين ٨٠ إلى ١٣٠ مْ ، كما أنها تتفكك عند درجة ٣٥٠ مْ إلى (Mn_2O_3) .

الاستخدامات

يستخدم المنجنيز في عدة مجالات صناعية متعددة منها صناعة السبائك ، والحديد والصلب ، والبطاريات ، والمواد الكيميائية ، إلا أن أكثرها استهلاكاً للمنجنيز هي صناعة السبائك الحديدية خاصة الفولاذية منها والتي تستهلك ما يقارب من ٩٠٪ من الإنتاج العالمي للمنجنيز ويرجع ذلك بصفة أساس إلي سهولة إتحاد المنجنيز مع الكبريت على سطح السبيكة ، وبذلك أمكن إنتاج الصلب التي تتميز بعض أنواعه بمقاومة عالية للشد ، وصلابة شديدة ، ولذلك تستخدم هذه السبائك في صناعة السكك الحديدية وآلات كسر وطحن المعادن .

ويوضح الشكل (٢) المنتجات الوسيطية والنهائية التي يدخل في تركيبها فلز المنجنيز مع نسبة استهلاك المنجنيز في كل منها .

يدخل المنجنيز في صناعة السبائك الحديدية بخلائط مختلفة طبقا لنوعية استعمالاتها ، ويمكن توضيح أهم سبائك المنجنيز الحديدية في أربعة أنواع ،شكل(٣) هي:

١ـ منجنيز حديدي ذو محتوى كربوني عالي : وتحتوي على منجنيز (٧٢-٨٠٪) ، وكربون (٧,٥٪) ،وسيليكون أقل من ١,٢٪ .

٢ـ منجنيز حديدي ذو محتوى كربوني متوسط: وتحتوي على منجنيز (٧٥-٨٥٪) ، وكربون (١-١,٥٪) .

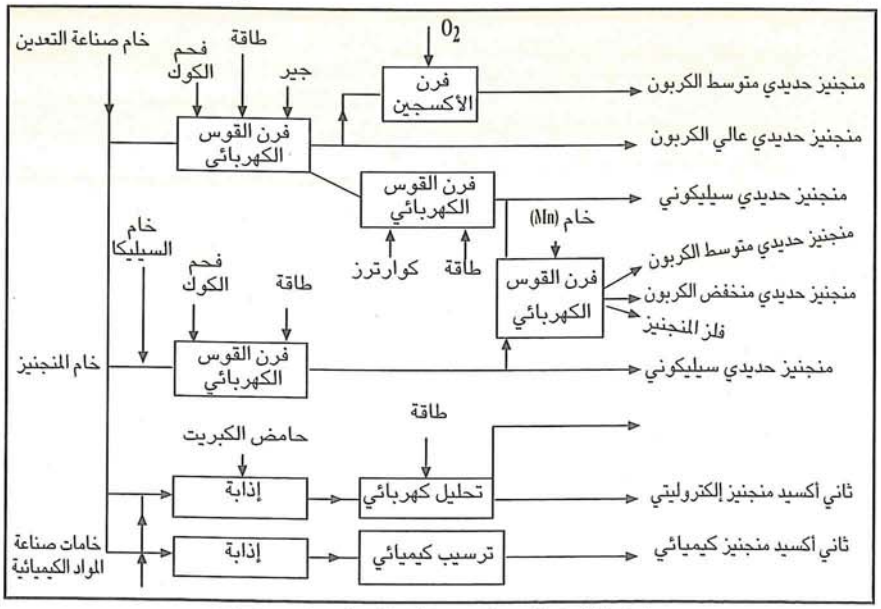
٣ـ منجنيز حديدي ذو محتوى كربوني منخفض: وتحتوي على منجنيز (٧٦-٩٢٪) ، وكربون (٠,٥-٠,٧٥ ٪) .

٤ـ منجنيز سيليكوني: وتتركب من منجنيز (٦٥-٧٥٪) ، وكربون (٢,٥٪)،وسيليكون (١٢-٢٥٪).

الآثار البيئية للمنجنيز

على الرغم من أن المنجنيز يؤدي دوراً هاماً في حياة النبات والحيوان عند وجوده بتراكيز قليلة ، إلا أن التعرض لغبار المنجنيز ومركباته تسبب تهيجا للأغشية المخاطية مع سعال وضيق بالتنفس .

أما التعرض المستمر لمركبات المنجنيز فيؤدي إلى حدوث تسمم ونقص الشهية ، وصداع ، ونعاس ، وتشنجات ، وآلام بالمفاصل ، وإذا استمر التعرض المستمر لفترات طويلة فإنه يؤدي إلى اضطرابات عصبية تشبه أعراض مرض باركسون وتشتمل على إسالة اللعاب ، وضعف عضلي ، وارتعاش في الأطراف العلوية والرأس ، وصعوبة في الحركة، وضعف في حركة الأجفان والعيون ، واضطرابات في المثانة والوظائف الرئوية ، كما يسبب إبتلاع مركبات المنجنيز اضطرابات معدية و معوية مع آلام في البطن.



● شكل (٣) طرق تصنيع سبائك المنجنيز وأهم مركباته.